

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平4-35201

⑬ Int. Cl.³

B 01 D 15/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8014-4D

⑭ 公告 平成4年(1992)6月10日

発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 吸着材

審判 平3-4922

⑯ 特 昭58-121516

⑰ 公 開 昭60-14909

⑱ 出 願 昭58(1983)7月6日

⑲ 昭60(1985)1月25日

⑳ 発 明 者 堀 一 尚 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1352-150

㉑ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 青麻 昌二

審判の合議体 審判長 高松 武生 審判官 和田 靖也 審判官 塚中 直子

㉓ 参考文献 特開 昭54-11087(JP, A) 特公 昭45-29160(JP, B1)

1

㉔ 特許請求の範囲

1 ポリウレタンフォームに吸着体粒子を固着してなる吸着材において、ポリウレタンフォームの多孔質の骨格構造の表面及び内部に塗布された非溶剤系バインダー層と、該バインダー層に一部が接触して固着され残部が露出した、ポリウレタン

フォームの平均骨格間距離の50分の1以上、1.5分の1以下の平均粒径を有する吸着体粒子とを有する吸着材。
2 ポリウレタンフォームに吸着体粒子を固着してなる吸着材において、ポリウレタンフォームの多孔質の骨格構造の表面及び内部に塗布された非溶剤系バインダー層と、該バインダー層に一部が接触して固着され残部が露出した、ポリウレタン

発明の詳細な説明

(目的及び背景)

本発明は空気中または水中等の流体中で臭気その他の微量成分を吸着する為の、取り扱い易く吸着性能が優れた吸着材に関するものである。

微量成分の吸着体としては活性炭、活性白土、活性アルミナ、粉体シリカゲル等が用いられているが、これらは一般に粉体又は粒体であり、必ずしも取扱に便とは言い難い。

2

そこでこれら吸着体粒子をフォーム材、不織布などの多孔質体に固定させた吸着材を製造する試みがなされている。これらは粉体又は粒体のように飛散する恐れが無いので取扱が便利であり、しかも流体は多孔質体中の空隙を自由に流通し得るので抵抗が少ないという利点を有する。

しかしながら従来製造されているこのような吸着材は、それに固着された吸着体の本来の吸着能力のごく一部しか発現していない。

本発明者はその原因について検討した結果、これは吸着材のミクロ構造に原因があり、さらに調べればその製造法に原因があることをつきとめた。

ここで従来の吸着材の製造法について簡単に説明する。即ち活性炭のような吸着体の粒子をそのままポリウレタンフォームのような多孔質体の空隙に充填したものは、付着力が殆どないので取扱に際して充填されている吸着体粒子が飛散し易く実用上不便である。ここで吸着体粒子を多孔質体に固着するために種々の試みがなされている。

その1つの試みは、ポリウレタンフォームの製造時に活性炭等の吸着体粒子を配合する方法である。この方法は吸着体粒子を十分に投入しようとするとポリウレタンフォーム自体の発泡性が阻害される傾向にあり、かつまた、せつかく配合した吸着体粒子がウレタン樹脂で被覆されたり、吸着体の微細孔のかなりの部分が目詰りしたりするため、吸着効果が大幅に阻害されることになる。

また他の試みは、多孔質体に吸着体粒子を練り込んだ接着剤（バインダー）を含浸して付着させる方法である。この方法でも吸着体粒子がバインダーで被覆されたり、吸着体の微細孔のかなりの部分が目詰まりしたりする為、吸着効果が大幅に

阻害されることになる。
このように吸着体粒子を固着した従来の吸着材は、見かけ上は大量の吸着体が存在していても、そのミクロ構造においては個々の吸着体粒子の全表面にわたってウレタン樹脂とかバインダーとか

が被覆されていたり、吸着体の微細孔のかなりの部分が目詰りしたりしている構造になっているために、付着された吸着体量から予測される本来の吸着能力のごく1部、例えば10%以下くらいの能力しか発現していないことがわかった。

本発明はこの認識に基いて従来製品の欠点を改善した、取り扱い易く、吸着性能が優れた吸着材を提供するものである。

（構成）

即ち本発明は、ポリウレタンフォームに吸着体

粒子を固着してなる吸着材において、ポリウレタンフォームの多孔質の骨格構造の表面及び内部に塗布された非溶剤系バインダー層と、該バインダー層に一部が接触して固着され残部が露出した、ポリウレタンフォームの平均骨格間距離の50分の1以上、1.5分の1以下の平均粒径を有する吸着体粒子とを有する吸着材である。

従来の吸着材は、製造時にポリウレタン原料又はバインダーと吸着体粒子をあらかじめ混合している為、その為に樹脂成分による吸着体粒子表面の被覆又は吸着体の微細孔目詰りを生じて吸着能力が著しく低下しているのであるが、本発明の如くポリウレタンフォームにあらかじめ塗布された非溶剤系バインダー層に吸着体粒子を固着させれば、個々の吸着体粒子は該バインダー層に一部が

造の内部にまで侵入させることが困難で、基材の表面近くに付着するものが大部分であり、かつその付着力も弱いので、付着した吸着体粒子は脱落し易い。これは吸着体粒子の大きさに比しポリウレタンフォームとの付着部分の面積が相対的に小さくなるためではないかと思われる。

また平均粒径が孔径の50分の1（2%）以下の場合には、ポリウレタンフォームに付着する吸着体量が著しく少くなる。これは細かい吸着体粒子がポリウレタンフォームに塗布されたバインダーをうすくカバーしてしまい、それ以上付着することがないので固着絶対量が減少するためと考えられる。その結果吸着材全体としての吸着能力が小さくなり従来法（吸着体粒子とバインダーを混合付着させる方法）による吸着材と同程度の吸着能力しか示さなくなる。

即ち、平均粒径が孔径の50分の1（2%）以上、1.5分の1（67%）以下という値は多孔質体の内部にまで吸着体粒子が分散固着し、しかも従来品よりも吸着能力が高い吸着材が得られる条件として設定されたものであるが、さらに通気性の維持および吸着絶対量の増加という点を考慮すれば、平均粒径を孔径の10分の1（10%）以上、2分の1（50%）以下とするのが一層好ましい。（実施例1～4及び比較例1、2参照）

実際に使用する吸着体粒子の粒度分布は、その95重量%以上が平均粒径の5分の1～5倍、好ましくは2分の1～2倍のものを使用する。

以上が本発明に係る吸着材の基本的な構成要件であるが、使用条件によつては熱的又は物理的な力が加えられて変形、屈曲等を繰返し、その為にバインダーによる接着面が破壊して吸着材表層に付着した吸着体粒子が脱落、飛散することが有り得る。

このような不都合を解消する為には、前述の吸着材の表層に、さらに非溶剤系バインダーを塗布すればよい。この場合基材表層に固着している吸着体粒子はその表面が非溶剤系バインダーで被覆されることになり、ポリウレタンフォームに対する固着力は増加するが、その部分の吸着体粒子の吸着能力は低下する。しかしポリウレタンフォーム内層に固着された大部分の吸着体粒子はポリウレタンフォーム表層に塗布されたバインダーの影響を受けることなく吸着材全体としての吸着能力

はそれ程低下しない(実施例9及び10参照)。

塗布される表層の厚さは、塗布する非溶剤系バインダー量により任意にコントロールすることができるので、表層の吸着体粒子の固着力増加と吸着材全体の吸着能力低下の状態を勘案して適宜定めればよい。ポリウレタンフォームの厚さが厚ければ厚い程表層塗布による吸着能力低下の割合は小さくなる。表層に塗布する非溶剤系バインダーは当初ポリウレタンフォーム全体に塗布する非溶剤系バインダーと同じものでも良いが、例えば当初全体に塗布する非溶剤系バインダーには柔軟なものをを用いてポリウレタンフォームの柔軟性を阻害せぬようにし、表層に塗布する非溶剤系バインダーには強固な固着力を有する剛性のものを使用して組合わせ効果を得ることができる。又皮膜に欠陥(ピンホール等)が生じ易いエマルジョンタイプのバインダーをあえて使用することも、通気性の点では有利である。

ポリウレタンフォームとしては柔軟ポリウレタンフォーム、又は発泡膜を除去した網状化ポリウレタンフォーム等が好ましい。

ポリウレタンフォームの通気度はJIS L1004-1972(綿織物試験方法)に基づくフラジール型試験機による通過空気量($cm^3/cm^2/sec$)が10mm厚さの測定で150以上、好ましくは250以上であるものを使用するのが良い。

吸着体粒子としては、活性炭、活性白土、活性アルミナ、粉体シリカゲル等の、実用化されている吸着体の粒子を使用目的に応じて任意に選択、使用できるが、汎用性のある点では活性炭が一般的である。

非溶剤系バインダーも各種のものを適宜選択、使用することができるが、本発明の目的を達成する為には接着力が強く、かつ吸着体粒子の細孔の目詰まりを生じにくいものが好ましく、この観点からは固形分が多く揮発成分が少ないもの、即ち固形分が30重量%以上、好ましくは50重量%以上の、非溶剤系バインダーを選ぶ。

具体例を挙げれば、NCO過剰のウレタン系プレポリマー、より好ましくはMDI(メチレンジイソシアネート)ベースのウレタン系プレポリマーを使用する。MDIベースのプレポリマーの方がTDI(トリレンジイソシアネート)ベースのものより遊離イソシアネートが発生し難く、吸着体粒

子への吸着が少なく、かつ製造工程における衛生面からも問題が少ない。

NCO過剰のウレタン系プレポリマーをバインダーとする場合、そのままでは粘度が高すぎる時には、必要最小限の有機溶剤を加えて塗布し、乾燥温風によつて大部分の有機溶剤をとばした後、吸着体粒子を付着させれば、加工性を容易にしつつ、溶剤吸着を防止できるため有利である。

バインダーの塗布は、含浸槽に基材を含浸させた後余分のバインダーをロールで絞り取る方法、スプレーやコーターで表面に塗布した後ロールで絞り込み内部まで行きわたらせる方法等がある。このようにしてあらかじめバインダーを塗布したポリウレタンフォームに吸着体粒子を付着させる為には、吸着体流動床浸漬、粉体スプレー、又は篩落下等の方法を用いる。

粉体スプレー、又は篩落下による方法を用いる場合は、ポリウレタンフォームを反転せしめる等の方法によりポリウレタンフォームの両面から吸着体粒子をスプレー又は落下させることにより均等な付着を行なうことができる。

吸着体粒子付着時及び/又は付着後、ポリウレタンフォームを振動させることにより、吸着体粒子のポリウレタンフォーム内部への侵入及びポリウレタンフォーム骨格への確実な付着を助けることができる。

さらに吸着体粒子付着後、一組又は複数組のロールの間を通し、軽く圧縮することによりポリウレタンフォーム骨格への付着を助けることができる。この際ロール間隔をポリウレタンフォームの厚さの90~60%とするのが適当である。

非溶剤系バインダーを固化する為には、それぞれのバインダーに適した方法を用いればよが、ウレタン系プレポリマーを使用した場合は加熱水蒸気でキュアすることができ、工程が単純でかつ大きな固着力が得られる。また吸着体の一部が非溶剤系バインダーで被覆された場合、ウレタンの硬化時の炭酸ガス発生により皮膜に微細気孔があくため、吸着力の低下が少ない。

この塗布バインダーを固定させる前又は固定させた後に、既述のようにポリウレタンフォーム表層に非溶剤系バインダーをスプレー塗布する等の方法により表層に付着した吸着体粒子を強く固着させたものを得ることができる。また本発明の吸

着材を熱プレス等により体積を減少して、吸着材単位体積当りの吸着能力を高めたり、又同時に型付けを行うことによつて吸着材の保持、取付け等に便利な形状にすることができる。

さらに本発明による吸着材を複数枚積層して用いることも、材質や孔径等が異なるポリウレタンフォームを用いた2種以上の吸着材を積層して用いることもできる。

また吸着材の保護と汚れ防止の為、通気性フォーム又は編布、織布、不織布等を貼り合わせて使用することもできる。

実施例1～4及び比較例1、2

平均骨格間距離(孔径)が2.5mmのポリウレタンフォーム(15mm厚×100mm×100mm、通過空気量300以上、重量4.2g)を使用し、これにフォームと同重量の非溶剤系バインダー(カルボジイミド変成MIDとポリプロピレングリコールのプレボ*

*リマー)を含浸塗布した。これに平均粒径が2.2mm、1.5mm、0.6mm、0.3mm、0.1mm、及び0.02mmのやしがら活性炭(藤沢薬品工業株式会社製、ACW、8～32メッシュをボールミルを用いて粉碎し分析用精密篩で篩い分けたもの)を粉体スプレーで吹き付け、さらに裏面より同様に吹き吹けた。次いで加振により非付着活性炭をふるい落とすと共に付着活性炭の固着を強化させた。各ケースについて活性炭付着量(g)の測定、内部付着度と付着力の判定及び吸着能力の測定を行った。吸着能力の測定は、JIS K1474-1975に基づき、ベンゼンの平衡吸着量によつた。試作サンプルは15mm×15mm×15mmのサイコロ状に切り、U字管に6個入れ、ベンゼン蒸気を含む空気を2ℓ/分の割合で通し、重量が一定となつたときの試料(20.25cc)の増加重量を平衡吸着量とした。

結果をまとめて第1表に示す。

第 1 表

	活性炭平均粒径mm	粒径/孔径比%	活性炭付着量g	内部付着度	付着力	吸着能力g/20.25cc	総合判定
比較例1	2.2	88	16.0	×	△	0.78	△
実施例1	1.5	60	16.5	○	○	0.71	○
実施例2	0.6	24	5.5	◎	◎	0.23	◎
実施例3	0.3	12	3.1	◎	○	0.11	◎
実施例4	0.1	4	2.4	◎	○	0.07	○
比較例2	0.02	0.8	1.3	◎	×	0.04	△

活性炭平均粒径が2.2mm(粒径/孔径比88%)の場合(比較例1)は、活性炭付着量が多く吸着能力も高かつたが、しかしフォーム骨格内部に付着したものは少なく、フォーム表層近くに付着したものが大部分でその付着力は弱かつた。

また活性炭平均粒径が0.02mm(粒径/孔径比0.8%)の場合(比較例2)は、細かい活性炭粒がバインダーをうすくカバーしてしまう為に付着量少なく、従来法(比較例3)より若干よい程度の吸着能力しか示さなかつた。

平均粒径/孔径比がこの中間にあるもの(実施例1～4)は付着力と吸着能力がバランスした良好な結果を示した。

比較例3(実施例2と対応)

実施例1～4で使用するバインダーに、実施例

2で使用する活性炭(平均粒径0.6mm)を同量加えて混合し、実施例2で使用するポリウレタンフォームに練り込み、ロールで過剰分を絞り取つた。15mm×100mm×100mmのフォームに対しバインダー6g、活性炭6gが付着した。バインダーをキュアした後吸着能力を測定したところ0.03g/20.25ccに過ぎなかつた。これは活性炭の気孔がバインダーによつて目詰まりしたり、表面がバインダーで被覆されたりして不活性化した為と思われる。

実施例 5～6

平均骨格間距離1.3mmのポリウレタンフォーム(15mm厚×100mm×100mm、通過空気300以上、重量4.2g)を使用し、実施例1～4で使用したのと同じバインダーをフォームと同重量含浸塗布した

後、平均粒径が0.6mm及び0.3mmのやしから活性炭 *せた。吸着能力その他を測定した結果を第2表に (実施例1～6で使用したと同じもの) を固着さ* 示す。

第 2 表

	活性炭平均粒径mm	粒径/孔径比%	活性炭付着量g	内部付着度	付着力	吸着能力g/20.25cc	総合判定
実施例5	0.6	46	13.2	○	◎	0.71	◎
実施例6	0.3	23	6.5	◎	◎	0.23	◎

実施例 7～8

平均骨格間距離0.6mmのポリウレタンフォーム (通過空気両300以上、重量4.1g) を使用し、バインダー含浸量4.2gで平均粒径が0.3mm及び0.1mm

10mmのやしから活性炭を用いた以外は、実施例5～6と同様な方法で吸着材を作った。吸着能力その他の測定した結果を第3表に示す。

第 3 表

	活性炭平均粒径mm	粒径/孔径比%	活性炭付着量g	内部付着度	付着力	吸着能力g/20.25cc	総合判定
実施例7	0.3	50	9.3	○	◎	0.71	◎
実施例8	0.1	17	4.5	◎	◎	0.23	◎

実施例 9

実施例2と同一のサンプルを作成し、当初塗布した非溶剤系バインダーを硬化させる前に、当初塗布したのと同じバインダーを60℃に昇温 (低粘度化のため) しエアスプレーにてフォームの表・裏両面よりスプレーした。スプレー量は50g/100cm²相当分ずつ、合計100g/cm²相当とした。表層被膜による不活性化部分の増加は意外に少なく吸着能力は0.20g/20.25ccであり、フォームへの付着力は改善された。

実施例 10

実施例2と同一のサンプルを作成し、当初塗布した非溶剤系バインダーを加熱水蒸気で硬化させた後、アクリルエマルジョン (日本合成ゴム株式会社製、AE331、固型分55%) をフォームの表・

裏面より100g/cm²相当分ずつ合計200g/cm²相当分をスプレーし水分を蒸発させた。不活性化部分の増加は意外に少なく吸着能力は0.21g/20.25ccであり、フォームへの付着力は改善された。

25 実施例 11

実施例2と同一のサンプル (ただし厚さ30mm) を200℃で5分間プレスし、厚さ15mmの品を得た。吸着能力は0.39g/20.25ccとなり、単位容積当りの吸着能力はもとの吸着材より約70%増加した。

30 た。

(効果)

実施例1～11に示したように、本発明の吸着材は吸着体粒子が安定に固着され、かつ吸着能力が高く、又表面処理、熱成型等を自由に行うことができる。

35

PATENT GAZETTE (B2)

Published on Jun.10. 1992

Title of The Invention: ADSORBENT

Claims:

1. An adsorbent wherein granular adsorbent is fixed to polyurethane foam, comprising a non-solvent binder layer coated to the surface and inner portion of porous structure frame of the polyurethane foam, and the granular adsorbent having a mean diameter of from $1/50$ to $1/1.5$ times the mean distance between frames of the polyurethane foam, and having a portion contacting and being fixed to the binder layer and the other portion exposed.

Page 5, column 10, line 31-35

As shown in examples 1 to 11, the adsorbent of the present invention has high adsorbability, in which the granular adsorbent is stably fixed, and can be freely subjected to surface treatment and heat molding, etc.